Die Imidoäther der beiden Buttersäuren, deren Amidine und hauptsächlichste Derivate.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Facultät

der

Königl. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

FRANZ JOSEF BÜTTGENBACH

aus **Heerdt** bei Düsseldorf.

Druck von J. Neumann, Neudamm.
1891.

Seinen theuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545819_0066

Theoretischer Theil.

Obwohl Amidine schon ziemlich lange bekannt sind,[1]) so ist man doch verhältnissmässig spät auf die grosse Reactionsfähigkeit jener Körper aufmerksam geworden. Wir verdanken die Kenntniss ihrer zahlreichen Derivate fast ausschliesslich den Untersuchungen Pinners, welche sich an eine von ihm aufgefundene Darstellungsweise dieser Verbindungen[2]) und gleichzeitig an die Darstellung einer bisher noch unbekannten Körperklasse, der Imidoäther,[3]) anschlossen.

Den ersten Imidoäther erhielten Pinner und Klein im Jahre 1877 durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Mischung gleichmolekularer Mengen von Benzonitril und wasserfreiem Alcohol.

$$C_6H_5CN + HCl + ROH = C_6H_5 \begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown OR \end{matrix} HCl.$$

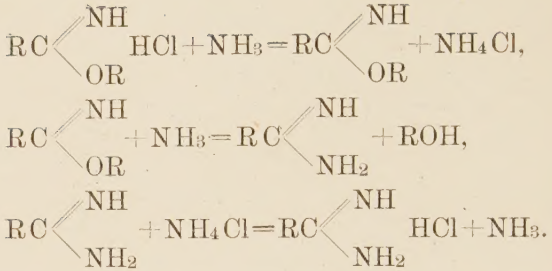
Alcoholisches Ammoniak wirkte auf die salzsauren Salze dieser Imidoäther in der Weise ein, dass zunächst die Base in Freiheit gesetzt, dann die Oxalkylgruppe als Alcohol abgespalten und durch den Amidorest ersetzt wurde.

---

[1]) A. Strecker, Anal., Bd. 103, p. 321; A. W. Hofmann, Zeitschr. f. Chem., 1866, p. 161.

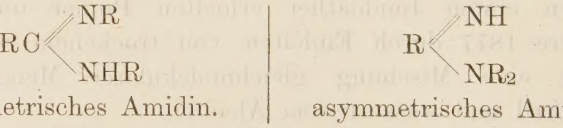
[2]) Pinner, Ber. XI, p. 4, 764, 1475.

[3]) Pinner und Klein, Ber. X, p. 1889.



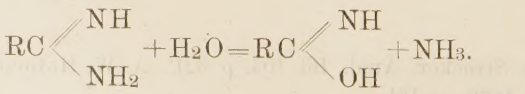
Die neu entstandene Base, welche bald als ein Amidin erkannt wurde, setzte sich mit dem gleichzeitig gebildeten Chlorammonium in salzsaures Amidin und Ammoniak um.

Hierdurch war eine Darstellungsweise der Amidine gegeben, welche im Vergleich zu den früher bekannten Methoden sich nicht nur durch Einfachheit auszeichnet und gute Ausbeuten giebt, sondern auch einer allgemeineren Anwendung fähig ist, zumal es bei Substituirung des alcoholischen Ammoniaks durch primäre und sekundäre Amine gelingt, aus den Imidoäthern direkt dialkylirte Amidine zu gewinnen, von denen die ersteren als symmetrische, die letzteren als asymmetrische bezeichnet werden müssen.[1]) —



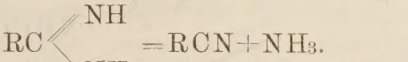
symmetrisches Amidin. | asymmetrisches Amidin.

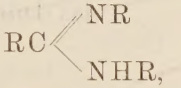
Während die Salze der Amidine, sowohl der einfachen wie der alkylirten durchweg beständige Verbindungen sind, erweisen sich ihre durch Kalilauge in Freiheit gesetzten Basen zum Theil sehr zersetzlich. Dieses gilt namentlich von den einfachen Amidinen, welche bei Gegenwart von Wasser leicht Ammoniak abspalten und in das betreffende Säureamid übergehen.



[1]) Pinner, Ber. XVI, p. 1647.

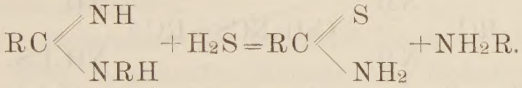
Auch bei Abwesenheit von Wasser pflegt eine ähnliche Ammoniakabspaltung häufiger vor sich zu gehen, es bildet sich dann das betreffende Nitril bez. dessen Polymeres.



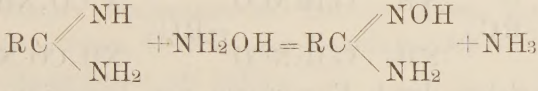
Haltbarer wie die einfachen Aminbasen sind die dialkylirten, namentlich diejenigen der Formel  , sie lassen sich sogar zum Theil unzersetzt destilliren.

Im Folgenden seien nun die Hauptreactionen der Amidine kurz angeführt:

I. Durch Schwefelwasserstoff werden sie unter Austritt der Imid- oder Amid-Gruppe in Thioamide übergeführt,[1])



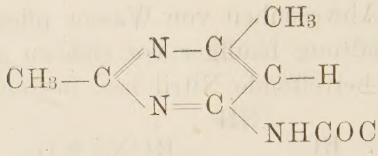
II. Durch Einwirkung von Hydroxylamin entstehen aus denselben die Amidoxime,[2])



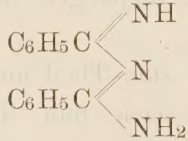
III. Essigsäureanhydrid wirkt auf die Amidine sehr verschiedenartig ein. Einfach acetylirt wird nur das Formamidin.[3]) Bei den übrigen Amidinen findet stets eine Ammoniakabspaltung unter Bildung von Acetamid statt. Neben dem Acetamid entstehen bei den verschiedenen Amidinen die mannigfaltigsten Producte. Acetamidin liefert die Acetylverbindung des Dimethylamidopyrimidins.[4])

---

[1]) Bernthsen, Anal., Bd. 192, p. 31.
[2]) Pinner, Ber. XVII, p. 185.
[3]) Pinner, Ber. XVII, p. 185.
[4]) Pinner, Ber. XXII, p. 1600.

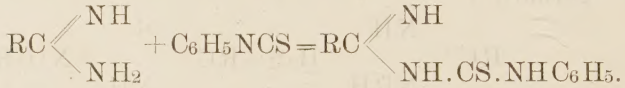


Propionamidin liefert ebenfalls ein Amidopyrimidin.[1]) Capronamidin wird in das Nitril zurückverwandelt.[2]) Benzamidin und Tolenylamidin liefern das Dibenzimidin resp. Ditolenylimidin.[3])

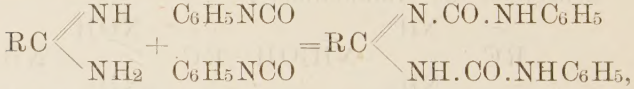


Phenylacetamidin liefert das Acetat[4]) u. s. w.

IV. Phenylsenföl addirt sich in einem Molekül zur freien Base und bildet Imidothioharnstoff,[5])



V. Phenylisocyanat lagert sich in 2 Molekülen an die freie Base an und bildet ein Diureid,[6])

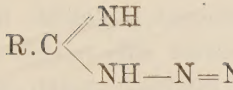


welches durch Einwirkung von Essigsäure in Monophenylharnstoff und einen disubstituirten Harnstoff zerfällt.[7])

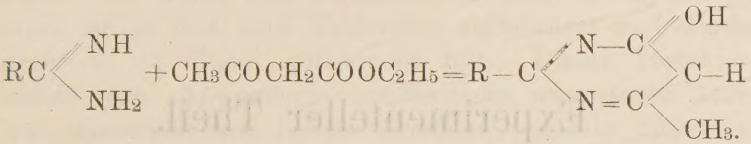
VI. Diazobenzol vereinigt sich mit freiem Amidin zu einem gemischten Diazokörper,[8])

---

[1]) Pinner, Ber. XXII, p. 1604.
[2]) Pinner, Ber. XVII, p. 175.
[3]) Pinner, Ber. XVI, p. 1659, XVII, p. 2512.
[4]) Luckenbach, Dissertation, Freiburg.
[5]) Pinner, Ber. XXII, p. 1609.
[6]) Pinner, Ber. XXII, p. 1608.
[7]) Pinner, Ber. XXII, p. 1609.
[8]) Pinner, Ber. XXII, p. 1609.



VII. Mit Acetessigester bilden die Amidine mit Ausnahme des Formamidins eigenthümliche Condensationsproducte von ringförmiger Bindung, die Pinner in Analogie zu dem Pyridin als Pyrimidine bezeichnete,[1])



Die im obigen erwähnten Reactionen der Amidine gelten mit Ausschluss der angeführten Ausnahmen im Allgemeinen sowohl für die aromatische als auch für die Fettreihe, doch ist die Ausführung bei den Amidinen der letzteren, namentlich mit der wachsenden Reihe an mehr Schwierigkeiten gebunden. —

Durch die nachstehend beschriebenen Versuche über die bisher noch nicht dargestellten Normal- und Isobutyrimidoäther, die hieraus erhaltenen Amidine und deren hauptsächlichste Derivate unternahm ich es nun auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers Herrn Professor Dr. A. Pinner, einen Beitrag zur Kenntniss der vorhin erwähnten Körperklassen zu liefern.

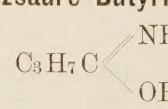
[1]) Pinner, Ber. XVII, p. 2519, XVIII, p. 759, 2845.

Experimenteller Theil.

Das Ausgangsmaterial zur Darstellung der folgenden Präparate bildeten die beiden Buttersäuren, welche nach der von A. W. v. Hofmann beschriebenen Methode[1]) zunächst in die Amide und dann in die Nitrile übergeführt wurden. Die durch Einleiten von Ammoniakgas in die concentrirten Säuren dargestellten Ammoniaksalze wurden in möglichst trockenem Zustande in Einschlussröhren im Digestor fünf Stunden lang auf 230 ° erhitzt, die erhaltenen Amine mit der doppelten Menge Phosphorpentoxyd destillirt und das Rohproduct nach dem Behandeln mit Pottasche und abermaliger Destillation über Phosphorpentoxyd der Fractionirung unterworfen.

Es ergab sich hierbei eine Nitrilausbeute von ca. 30 % der theoretischen. Das normale Butyronitril zeigte einen S. p. von 115—119 °, das Isobutyronitril von 105—109 °.

Salzsaure Butyrimidoäther.



In eine Mischung gleichmolekularer Mengen von normalem Butyronitril und entwässertem Aethylalcohol wurde trockenes Salzsäuregas eingeleitet, bis etwas mehr

[1]) A. W. Hofmann, Ber. XV, p. 979.

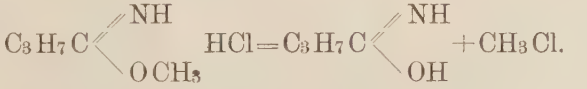
wie eine auf ein Molekül berechnete Menge absorbirt war. Es entstand hierbei eine starke Wärme-Entwickelung, die Vorlage wurde daher während des Einleitens mit Eis gekühlt. Im Verlaufe einiger Stunden begann die Flüssigkeit eine syrupartige Consistenz anzunehmen und erstarrte nach wenigen Tagen zu einer öldurchtränkten crystallinischen Masse. Sie wurde zum Abrauchen der überschüssigen Salzsäure einige Zeit über Kalihydrat aufbewahrt und wurde nach ca. 14 Tagen vollständig fest. Dieses Verfahren wurde unter Anwendung verschiedener wasserfreier Alcohole wiederholt und lieferte Producte von sehr differirenden Eigenschaften. Während der salzsaure Butyrimidomethyläther schon wenige Stunden nach dem Einleiten zu einer festen Masse erstarrte, war es nicht möglich, den Amyläther trocken zu erhalten. Er blieb selbst nach längerem Aufbewahren im Exsiccator über Schwefelsäure und Kalihydrat ölig crystallinisch ebenso wie der Butyläther.

Mit der Haltbarkeit der Salze dieser Imidoäther verhält es sich dagegen umgekehrt. Der Methyläther zersetzt sich, wie es scheint, schon im Momente des Erstarrens. Als nämlich bei einem Versuche die gut schliessende Flasche, in welcher derselbe bereitet wurde, nach einiger Zeit geöffnet wurde, entwich unter Aufbrausen eine grosse Menge Methylchlorid, und der Rückstand erwies sich als fast reines Butyramid, dessen blätterige Crystallform er auch zeigte.

Stickstoffbestimmung

N auf Amid berechnet . . 16,09 %,
N auf Imidoäther berechnet . 10,18 %,
N gefunden . . . . . 15,00 %.

Es hatte sich demnach der salzsaure Imidoäther nach folgender Gleichung zersetzt:



Die analoge Zersetzung findet bei mehr oder weniger erhöhter Temperatur bei allen Imidoäthern statt.

Als haltbarster der dargestellten Imidoäther erwies sich der Amyläther. Ein kleines Quantum der öligen Crystallmasse wurde auf Thonplatten getrocknet und die haarförmig feinen Nadeln analysirt.

Versuche:

I. 0,0771 gr gebrauchten zur Titration 3,9 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung = 0,01384 gr Cl.

II. 0,1607 gr gaben bei t = 18°, B = 760 mm 10,7 ccm N = 0,01235957 gr.

Formel: $C_9H_{20}ONCl$ = 193,5.

	Theorie:	Versuche:
N =	7,23 %	7,68 %,
Cl =	18,34 %	17,96 %.

Sm. p. 98° unter Zersetzung.

Verschiedene Analysen, welche mit den Salzen der Aethyl- und Propyläther ausgeführt wurden, ergaben keine brauchbaren Zahlen, weil meist schon in erheblicher Menge Butyramid beigemengt war. Einige Wochen aufbewahrt, gab auch der Amyläther bei der Analyse schlechte Zahlen.

Auf gleiche Weise, wie oben beschrieben, wurden aus Isobutyronitril, Salzsäuregas und den verschiedenen entwässerten Alcoholen die Isobutyrimidoäther dargestellt. Einigermassen haltbar war auch hier nur der Amyläther, welcher nach vierzehntägigem Stehenlassen ziemlich fest erhalten werden konnte.

Versuche:

0,1304 gr gebrauchten zur Titration 6,8 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung = 0,02414 gr Cl.

Formel: $C_9H_{20}ONCl$ = 193,5.

	Theorie:	Versuch:
Cl =	18,34 %	18,51 %.

Sm. p. 120° unter Zersetzung.

Die salzsauren Butyrimidoäther, namentlich die normalen, zeigen alle einen angenehmen apfelartigen Geruch, sie sind sehr leicht löslich in Alcohol, unlöslich in Aether, mit Wasser zersetzen sie sich, zumal in der Wärme, in Chlorammonium und Buttersäureäther,

$$C_3H_7C\begin{cases}\diagup\!\!\diagup NH\\ \diagdown OC_2H_5\end{cases} HCl + H_2O = NH_4Cl + C_3H_7COOC_2H_5.$$

Die Bildung von Chlorammonium zeigt sich schon in unangenehmer Weise bei einer Spur Wassergehalt.

Freie Butyrimidoäther.

$$C_3H_7C\begin{cases}\diagup\!\!\diagup NH\\ \diagdown OR.\end{cases}$$

Wie die salzsauren Verbindungen so zeigten sich auch die freien Imidoäther sehr zersetzlich. In eine mit Aether überdeckte Schicht Kalilauge wurden die in wenig absolutem Alcohol gelösten salzsauren Imidoäther eingetragen, die überstehende Schicht nach dem Umschütteln abgehoben und der Aether im Wasserbade abdestillirt. Es hinterblieb beim Normal-Butyrimidoisobutyläther eine zwischen 140 und 170° siedende Flüssigkeit von eigenthümlichem, an frisches Leder erinnerndem Geruche. Eine weitere Fractionirung zeigte, dass bei der Destillation ein allmählicher Zerfall in Isobutylalcohol und Butyronitril eingetreten war,

$$C_3H_7C\begin{cases}\diagup\!\!\diagup NH\\ \diagdown OC_4H_9\end{cases} = C_3H_7CN + C_4H_9OH,$$

so dass der S. p. immer niedriger wurde. Von weiteren Versuchen wurde daher abgesehen.

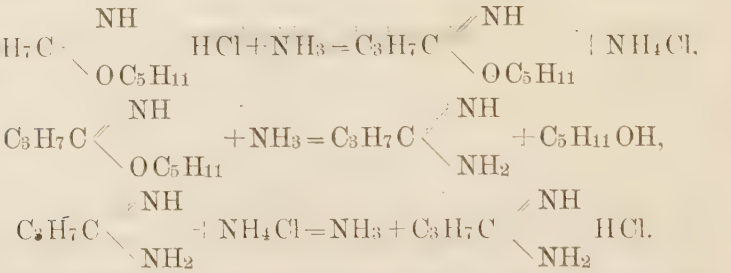
Normalbutyramidinhydrochlorat.

$$C_3H_7C\begin{cases}\diagup\!\!\diagup NH\\ \diagdown NH_2\end{cases} HCl.$$

Salzsaurer Normalbutyrimidoamyläther wurde thunlichst von der überschüssigen Salzsäure befreit, im doppelten Volumen absolutem Alcohol gelöst und unter Eiskühlung allmählich einem Ueberschusse einer 20procentigen alcoholischen Ammoniaklösung zugegeben. Unter starker Wärme-Entwickelung erstarrte die Flüssigkeit zu einem dicken Brei von Crystallnadeln, welche sich aber

innerhalb weniger Minuten bis auf einen geringen Rückstand von Chlorammonium wieder auflösten. Die Reaction schien damit vollständig beendigt zu sein.

Sie lässt sich durch nachstehende Gleichungen leicht erklären:



Es bildet sich zunächst durch die Einwirkung des Ammoniaks auf den salzsauren Imidoäther Chlorammonium, welches sich, als in Alcohol unlöslich, abscheidet. Dieses setzt sich nun allmählich mit dem inzwischen durch Einwirkung eines zweiten Moleküls Ammoniak auf den freien Imidoäther entstandenen Amidin in alcohollösliches Amidinhydrochlorat und freies Ammoniak um.

Nach zweitägigem Stehen wurde die Flüssigkeit von dem Salmiak abfiltrirt und nach dem Abdestilliren des überschüssigen Ammoniaks und der grössten Menge des Alcohols im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockene gebracht. Die erhaltene Crystallmasse wurde durch Behandeln mit Aether von dem ihr anhaftenden Amidgehalte, der von einer theilweisen Zersetzung des Imidoäthers herrührte, befreit, dann zur Entfernung der letzten Salmiakspuren noch einmal in absolutem Alcohol gelöst und wieder im Vacuum zur Trockene gebracht.

Das so gereinigte Product bildet weisse, grossblätterige, geruchlose Crystalle, die in Alcohol sehr leicht löslich sind, desgleichen in Benzol, unlöslich dagegen in Aether. Die Crystalle zeigen sich in ganz hervorragendem Masse hygroskopisch, so dass sie sogar in einem dichtschliessenden, mit granulirtem Chlorcalcium gefüllten Exsiccator allmählich zerfliessen.

Diese Zerfliesslichkeit ist bei der Bereitung des Präparates sehr störend, da schon ein äusserst geringer Wassergehalt der angewandten Materialien genügt, um die Crystallisation des salzsauren Amidins selbst im Vacuum auf Wochen zu verzögern.

Der Sm. p. wurde als zwischen 94 und 96 ° liegend bestimmt, bei der grossen Zerfliesslichkeit der Substanz ist es indessen nicht ausgeschlossen, dass derselbe in Wirklichkeit bei höherer Temperatur liegt.

Die Analyse ergab die Reinheit des vorhin beschriebenen Präparates:

Versuche:

I. 0,1002 gr gebrauchten zur Titration 8,1 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung = 0,02875 gr Cl.

II. 0,1764 gr gebrauchten desgleichen 14,3 ccm = 0,050765 Cl.

III. 0,1090 gr gaben bei t = 14 °, B = 748 mm 21,7 ccm N = 0,0251221 gr.

IV. 0,2192 gr gaben bei der Verbrennung 0,3155 gr CO_2 = 0,0855 C und 0,1790 gr H_2O = 0,0199 H.

Formel: $C_4H_{11}N_2Cl$ = 122,5.

	Theorie:		Versuche:			
			I.	II.	III.	IV.
C_4	= 48	= 39,18 %	—	—	—	39,01 %
H_{11}	= 11	= 8,98 %	—	—	—	9,08 %
N_2	= 28	= 22,86 %	—	—	23,05 %	—
Cl	= 5,53	= 28,98 %	28,69 %	28,77 %	—	—
	122,5	100,00 %.				

Isobutyramidinhydrochlorat.

Das salzsaure Isobutyramidin wurde ganz analog der normalen Verbindung dargestellt und stimmt mit jener in den Löslichkeitsverhältnissen überein. Es ist auch stark hygroskopisch, aber nicht ganz so zerfliesslich wie das normale Salz, die Crystalle sind tafelförmig, etwas zugespitzt. Sm. p. 161 °.

Versuche:

I. 0,1398 gr gebrauchten zur Titration 11,4 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung = 0,04047 gr Cl.

II. 0,1101 gr gaben bei t = 16 °, B = 768 mm 21,8 ccm N = 0,02569 gr.

Formel: $C_4H_{11}N_2Cl = 122,5$.

Theorie:	Versuche:
N = 22,86 %	23,33 %,
Cl = 28,98 %	28,95 %.

Platindoppelsalze der Butyramidine.

$$\left(C_3H_7C\begin{matrix}\diagup NH\\ \\ \diagdown NH_2\end{matrix}HCl\right)_2 PtCl_4.$$

Die Platindoppelsalze der Butyramidine sind in Wasser und Alcohol ziemlich leicht löslich und im Gegensatze zu den nachher beschriebenen Platinverbindungen der substituirten Amidine beständig. Sie fallen aus concentrirter Lösung der salzsauren Amidine auf Zusatz von Platinchlorid (1 : 5) in schön ausgebildeten gelbrothen Nadeln aus.

Versuche:

I. 0,2120 gr Normalbutyramidinplatinchlorid hinterliessen beim Glühen 0,0711 gr Pt.

II. 0,1250 gr Isobutyramidinplatinchlorid hinterliessen beim Glühen 0,0418 gr Pt.

Formel: $C_8H_{22}N_4Cl_6Pt = 581$.

Theorie:	Versuche:
Pt = 33,39 %	I. = 33,54 %; II. = 33,44 %.

Normalverbindung: Sm. p. 204 ° unter Zersetzung,
Isoverbindung: Sm. p. 197 ° unter Zersetzung.

Butyramidinnitrate.

$$C_3H_7C\begin{matrix}\diagup NH\\ \\ \diagdown NH_2\end{matrix}HNO_3.$$

Die Nitrate lassen sich leicht durch Umsetzen der Hydrochlorate in concentrirter wässeriger Lösung mit Silbernitrat gewinnen. Man filtrirt vom ausgeschiedenen Chlor-

silber ab, entfernt einen eventuellen Ueberschuss an Silbernitrat durch Schwefelwasserstoff, dampft zur Trockene ein und crystallisirt aus Alcohol um. Die normale Verbindung bildet rhombische Täfelchen, Sm. p. 153 °, die Isoverbindung breite Nadeln, Sm. p. 116. Beide Salze sind in Wasser sehr leicht löslich, ohne aber wie die Hydrochlorate zerfliesslich zu sein. In Alcohol sind sie etwas schwieriger löslich (ca. 1 : 3).

Versuche:

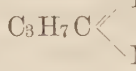
I. 0,1294 gr Normal-Butyramidinnitrat gaben bei t = 26 °, B = 760 mm 33 ccm N = 0,0366168 gr.

II. 0,1042 gr Isobutyramidinnitrat gaben bei t = 20 °, B = 762 mm 25,8 ccm N = 0,02959776 gr.

Formel: $C_4H_{11}N_3O_3 = 149$.

Theorie:	Versuche:
N = 28,19 %	I. = 28,29 %; II. = 28,40 %.

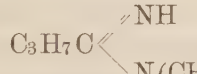
Freie Amidine.



Zur Gewinnung der freien Amidine wurde eine concentrirte wässerige Lösung der salzsauren Salze mit Kalilauge im Ueberschusse versetzt. Die freie Base schied sich in Form schwerer öliger Tropfen ab, welche in Aether aufgenommen und abgehoben wurden. Der Aether wurde im Vacuum abgedunstet, aber selbst hierbei zeigte sich schon eine eintretende Zersetzung der Base unter Bildung eines intensiven Ammoniakgeruches.

Die Analyse gab keine brauchbaren Resultate, es wurde daher von weiteren Versuchen abgesehen.

Asymmetrisches Dimethylnormalbutyramidinhydrochlorat.

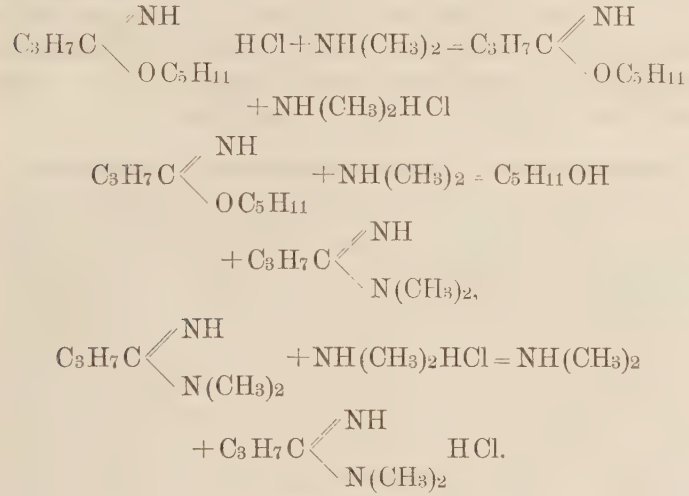


Salzsaurer Normalbutyrimidoamyläther wurde in wenig absolutem Alcohol aufgelöst und mit etwas mehr als der

berechneten Menge Dimethylamin versetzt. Es entstand unter starker Wärme-Entwickelung ein dicker Crystallbrei, der sich aber sehr bald vollständig auflöste. Nachdem die Flüssigkeit einige Zeit gestanden hatte, wurde der Ueberschuss des Dimethylamins mit dem grössten Theile des Alcohols im Wasserbade abdestillirt, und der Rückstand im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockene gebracht. — Eine vorläufige Salzsäurebestimmung ergab, dass die erhaltenen Crystalle einen bedeutenden Gehalt an salzsaurem Dimethylamin enthielten. Mehrere Versuche, dieses von dem Amidinsalz durch fractionirte Crystallisation zu trennen, gaben trotz verschiedener angewandter Lösungsmittel keine guten Erfolge. Es wurde daher versucht, die Basen in wässeriger Lösung ihrer Salze durch Kalilauge in Freiheit zu setzen, um auf diese Weise das flüchtige Dimethylamin von der voraussichtlich über 100° siedenden Amidinbase zu scheiden. Die freien Basen wurden mit Aether aufgenommen, mit Pottasche getrocknet, der Aether im Wasserbade abdestillirt und die zurückbleibende Flüssigkeit einige Zeit auf 100° erhitzt. Da der Dimethylamingeruch aber trotzdem nicht schwinden wollte, wurde ein Theil der Flüssigkeit destillirt; indessen trat hierbei eine theilweise Zersetzung ein. — Der Siedepunkt der Base lag bei 160°. — Es wurde nunmehr versucht, das Dimethylamin auf eine mechanische Weise zu entfernen. Die ätherische Lösung der freien Basen wurde in einer Woulf'schen Flasche auf 40° erc. erwärmt gehalten und einige Stunden lang ein trockener kohlensäurefreier Luftstrom mittels der Bunsen'schen Wasserstrahlpumpe durchgesogen. Mit dem Aether verdunstete ein beträchtlicher Theil des Dimethylamins, und durch mehrmaliges Ergänzen des Aethers gelang es, eine beinahe geruchlose Flüssigkeit zu erzielen. Dieselbe wurde mit alcoholischer Salzsäure gesättigt und im Wasserbade concentrirt. Im Vacuum schied sich zunächst eine geringe Menge von Crystallen aus, deren Salzsäuregehalt noch auf einen Gehalt an Dimethylaminsalz schliessen liess, die

zweite Crystallisation erwies sich dagegen als reines salzsaures Dimethylbutyramidin.

Sein Bildungsprozess lässt sich in folgenden Gleichungen wiedergeben:



Der Vorgang ist demnach ganz analog demjenigen, welcher vorhin bei dem salzsauren Butyramidin beschrieben wurde.

Versuche:

I. 0,1904 gr gebrauchten zur Titration 12,8 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung = 0,045440 gr Cl.

II. 0,1568 gr gebrauchten desgleichen 10,5 ccm = 0,037275 gr Cl.

III. 0,1820 gr gaben bei t = 25 °, B = 763 mm 30,8 ccm N = 0,034496 gr.

Formel: $C_6H_{15}N_2Cl$ = 150,5.

	Theorie:		Versuche:		
			I.	II.	III.
C_6	= 72	= 47,84 %	—	—	—
H_{15}	= 15	= 9,97 %	—	—	—
N_2	= 28	= 18,60 %	—	—	18,95 %
Cl	= 35,5	= 23,59 %	23,86 %	23,77 %	—
	150,5	100,00 %.			

Das salzsaure asymmetrische Dimethylnormalbutyramidin bildet kleine, weisse, nadelförmige Crystalle, die äusserst zerfliesslich sind. Sie sind leicht löslich in Alcohol, Aceton, Benzol, unlöslich in wasserfreiem Aether. Der Sm. p. wurde als bei 126 ° liegend bestimmt, da er indessen durch einen äusserst geringen Wassergehalt des Präparates schon wesentlich herabgesetzt wird, so dürfte derselbe eventuell einige Grade höher liegen.

Asymmetrisches Dimethylisobutyramidinhydrochlorat.

Die Darstellung der Isoverbindung gestaltete sich insofern bequemer wie diejenige der vorhin beschriebenen normalen, als es bereits durch fractionirte Crystallisation des Rohproductes gelang, die beiden Salze des Dimethylamins und Amidins zu trennen. Lässt man die Lösung des erhaltenen Rohproductes in Aceton langsam verdunsten, so scheiden sich zunächst winzige octaedrische Crystalle aus und hernach ein Gemenge von kleinen Täfelchen und Octaedern. Die erste Crystallisation erwies sich bei der Analyse als das erwartete salzsaure Dimethylbutyramidin.

Versuche:

I. 0,1758 gr gebrauchen zur Titration 11,6 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung = 0,04118 gr Cl.

II. 0,1420 gr gaben bei t = 14 °, B = 749 mm 22,7 ccm N = 0,0263161 gr.

Formel: $C_6H_{15}N_2Cl = 150,5$.

Theorie:	Versuche:
Cl = 23,59 %	23,42 %,
N = 18,60 %	18,53 %.

Sm. p. 192 °, sehr zerfliesslich.

Symmetrisches Dimethylnormalbutyramidinhydrochlorat.

(Platindoppelsalz).

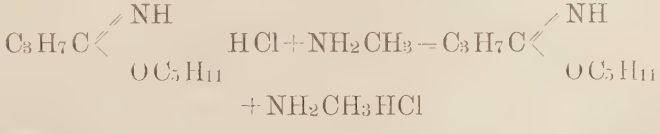
$$\left(C_3H_7C\begin{matrix}NCH_3\\ \\ NHCH_3\end{matrix}HCl\right)_2PtCl_4.$$

Eine alcoholische Lösung von salzsaurem Normalbutyrimidoamyläther wurde mit der berechneten Menge Methyl-

amin in 33procentiger Lösung unter Eiskühlung nach und nach versetzt und im übrigen ganz genau wie bei der Darstellung der asymmetrischen Verbindung verfahren. Das erhaltene Product zeigte sich stark durch salzsaures Methylamin verunreinigt. Eine vollständige Trennung von diesem konnte hier, zumal nur wenig Material zur Verfügung stand, lediglich durch das Ueberführen der beiden Hydrochlorate in die Platindoppelsalze erzielt werden.

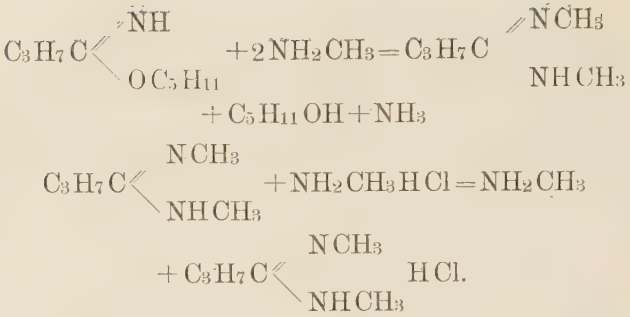
Das Platindoppelsalz des Dimethylnormalbutyramidinhydrochlorats fällt aus concentrirter wässeriger Lösung in Gestalt röthlicher, nadelförmiger Crystalle aus, die etwas schwerer löslich sind wie das Methylaminplatinchlorid. Versucht man die Mutterlauge der erhaltenen Crystalle zur Gewinnung einer weiteren Ausbeute einzuengen, so entwickelt sich sehr bald ein kräftiger Buttersäuregeruch, und es lässt sich aus dem Rückstande kein Amidinplatinsalz mehr gewinnen. Die Zersetzung, welche wahrscheinlich auf einer Art Verseifung beruht, wurde auch beobachtet, als die Mutterlauge im Vacuum über Schwefelsäure abdunstete.[1])

Der Bildungsprozess des salzsauren symmetrischen Dimethylnormalbutyramidins lässt sich in folgenden Gleichungen ausdrücken:



$$C_3H_7C\langle \begin{matrix} NH \\ OC_5H_{11} \end{matrix} + HCl + NH_2CH_3 = C_3H_7C\langle \begin{matrix} NH \\ OC_5H_{11} \end{matrix} + NH_2CH_3HCl$$

[1]) Es sei an dieser Stelle noch Folgendes erwähnt: Versucht man die vorhin beschriebenen, mit Kalilauge in Freiheit gesetzten Amidinbasen durch wässerige Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure zu sättigen, so entwickelt sich beim Concentriren der Lösung, sei es im Dampfbade oder im Vacuum, allmählich ein sehr deutlicher Buttersäuregeruch. Der Rückstand, welchen man schliesslich erhält, bildet ölige Schmieren, aus denen trotz monatelangen Stehens nichts auscrystallisiren will. Die Zersetzung dürfte in einem ähnlichen Grunde wie dem oben bezeichneten zu suchen sein. Wendet man zum Sättigen der Basen alcoholische Säuren, z. B. Salzsäure an, so tritt diese Erscheinung nicht auf.



Analyse des Platindoppelsalzes:

I. 0,1504 gr hinterliessen nach dem Glühen einen Rückstand von 0,0458 gr Pt.

II. 0,1780 gr gaben bei $t = 24^0$, $B = 760$ mm 14,9 ccm N = 0,01670886 gr.

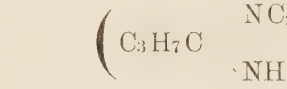
Formel: $C_{12}H_{30}Cl_6N_4Pt = 637$.

Theorie:	Versuche:
Pt = 30,45 %	30,45 %,
N = 8,79 %	9,38 %.

Sm. p. 196 ^{0} unter Zersetzung.

Symmetrisches Diäthylisobutyramidinhydrochlorat.

(Platindoppelsalz.)



Die Darstellung wurde ganz analog der vorhin beschriebenen mit Aethylamin und salzsaurem Isobutyrimidoamyläther vorgenommen. Auch hier war eine Trennung des Amidinsalzes von dem gleichzeitig entstandenen Aethylaminsalze nur durch das Ueberführen in die Platinverbindungen möglich. Aus concentrirter alcoholischer Lösung fiel zunächst das Aethylaminplatinchlorid aus, auf Zusatz von Aether schied sich dann reines Diäthylbutyramidinplatinchlorid in Form hellrother Nadeln aus, welche in Wasser und Alcohol ziemlich leicht löslich waren.

Versuch:

0,1308 gr gaben beim Verbrennen 0,1336 gr CO_2 = 0,0364 C und 0,0686 gr H_2O = 0,00762 H. Rückstand im Schiffchen 0,0359 = Pt.

Formel: $C_{16}H_{38}N_4Cl_6Pt$ = 693.

	Theorie:	Versuche:
C	= 27,72 %	27,83 %,
H	= 5,48 %	5,82 %,
Pt	= 27,99 %	27,45 %.

Sm. p. 170 ° unter Zersetzung.

Ein Versuch, monosubstituirte Amidine durch Einwirkung eines Moleküls Aethylamin auf ein Molekül salzsauren Imidoäther darzustellen, führte zu keinen Resultaten, die Platinverbindungen des erhaltenen Productes erwiesen sich als ein Gemisch von Platinsalmiak und Aethylaminplatinchlorid.

Normalbutyrimidophenylthioharnstoff.

$$C_3H_7C\begin{cases} NH \\ NH.CS.NH.C_6H_5. \end{cases}$$

Salzsaures Normalbutyramidin wurde in dem zehnfachen Gewichte Alcohol aufgelöst, die Base durch eine äquivalente Menge Kalilauge in Freiheit gesetzt und etwas weniger wie die auf ein Molekül berechnete Menge Phenylsenföl zugegeben.

Der Senfölgeruch der Flüssigkeit nahm nach einiger Zeit an Intensität ganz bedeutend ab und war nach ca. zwölf Stunden fast vollständig verschwunden. Da die Reaction nunmehr als beendigt angenommen werden konnte, wurde die alcoholische Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Chlorkalium getrennt und in die dreifache Menge Wasser eingegossen. Hierbei schied sich ein schweres gelbes Oel ab, welches allmählich zu einer crystallinischen Masse erstarrte. Dieselbe wurde aus Schwefelkohlenstoff umcrystallisirt und ergab sich bei der Analyse als die erwartete Verbindung.

Der Vorgang bei der Bildung des Butyrimidophenylharnstoffes ist ein sehr einfacher und beruht auf einer einfachen Aneinanderlagerung seiner beiden Bestandteile; er lässt sich in die Gleichung fassen:

$$C_3H_7C\begin{cases}NH\\NH_2\end{cases} + C_6H_5NCS = C_3H_7C\begin{cases}NH\\NH.CS.NH.C_6H_5\end{cases}$$

oder schematisch $= C\begin{cases}NH.C_3H_7.CNH\\S\\NH.C_6H_5.\end{cases}$

Versuche:

I. 0,1492 gr gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0,3246 gr $CO_2 = 0{,}0885$ C und 0,0968 $H_2O = 0{,}0107$ H.

II. 0,1270 gr gaben bei t = 22 °, B = 758 mm 21,2 ccm N = 0,02395176 gr.

III. 0,1032 gr gaben bei t = 21 °, B = 761 mm 17,5 ccm N = 0,01995 gr.

Formel: $C_{11}H_{15}N_3S = 221$.

	Theorie:		Versuche:	
		I.	II.	III.
C_{11}	= 132 = 59,73 %	59,32 %	—	—
H_{15}	= 15 = 6,79 %	6,17 %	—	—
N_3	= 42 = 19,00 %	—	18,86 %	19,34 %
S	= 32 = 14,48 %	—	—	—
	221 100,00 %			

Stumpfe Nadeln. Sm. p. 74 °.

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Alcohol und Aether, etwas schwerer in Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Ligroin und fast unlöslich in kaltem Wasser. Heisses Wasser löst die Crystalle ziemlich reichlich auf, doch findet hierbei eine theilweise Zersetzung unter Abspalten von Phenylsenföl statt.

Isobutyrimidophenylthioharnstoff.

Die Darstellungsweise schloss sich derjenigen des vorigen Präparates eng an. Die Reinigung der erhaltenen Crystallmasse, welche eine Menge kleiner Tröpfchen von

unzersetztem Senföl umschloss, wurde, da sich das Präparat in Schwefelkohlenstoff, Aether, Alcohol und Aceton sehr leicht löslich zeigte, in der Weise vorgenommen, dass zu einer ätherischen Lösung desselben das doppelte Volumen Ligroin zugesetzt wurde, wodurch sich die reine Verbindung in Gestalt perlmutterartig glänzender, schuppenförmiger Crystalle ausschied.

Versuche:

I. 0,1070 gr gaben bei t = 22 °, B = 758 mm 18 ccm N = 0,0203364 gr.

II. 0,1038 gr gaben bei t = 21 °, B = 760 mm 17,5 ccm N = 0.01992375 gr.

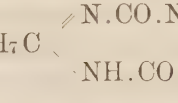
III. 0,2983 gr ergaben 0,3172 gr Ba SO_4 = 0,0436 S.

Formel: $C_{11}H_{15}N_3S$ = 221.

	Theorie:	Versuche:		
		I.	II.	III.
C_{11} = 132	= 59,73 %	—	—	—
H_{15} = 15	= 6,79 %	—	—	—
N_3 = 42	= 19,00 %	19,19 %	19,00 %	—
S = 32	= 14,48 %	—	—	14,64 %
221	100,00 %			

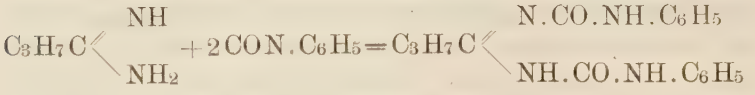
Sm. p. 104 °. Beim Kochen mit Wasser findet theilweise Zersetzung unter Abspalten von Senföl statt. Eine ähnliche Zerlegung scheint auch allmählich aufzutreten, wenn Lösungen in verdünntem Alcohol längere Zeit aufbewahrt werden, wenigstens macht sich in solchen mit der Zeit ein Senfölgeruch bemerkbar. In kaltem Wasser ist die Verbindung vollständig unlöslich.

Normalbutenyldiphenyldiureid.

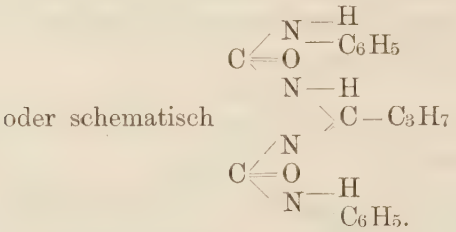


Entgegengesetzt der unimolekularen Anlagerung von Phenylsenföl an freies Amidin, verbinden sich bei der Einwirkung von Phenylisocyanat auf Amidin zwei Moleküle mit der Base und bilden einen Körper, den man zweck-

mässig als ein Diureid bezeichnet, da er zwei zusammenhängende Carbamidgruppen enthält.



oder schematisch



Zur Darstellung wurde salzsaures Normalbutyramidin in dem zehnfachen Gewichte Wasser aufgelöst und die Base durch eine äquivalente Menge Kalilauge in Freiheit gesetzt. Unter beständigem heftigen Schütteln wurde sodann etwas weniger wie die berechnete Menge Phenylisocyanat tropfenweise zugegeben. Es entstand bei jeder Zugabe ein sich käsig zusammenballender weisser Niederschlag, der nicht unbedeutende Mengen des unzersetzten Phenylisocyanates mit einschloss. Um daher eine secundäre Bildung von Diphenylharnstoff möglichst zu verhindern, wurde der Niederschlag schnell abgesogen und mit einer concentrirten Lösung von freiem Butyramidin fein verrieben, wodurch der starke Geruch des Phenylisocyanates vollständig verschwand. Der so behandelte Niederschlag wurde zwischen Fliesspapier getrocknet und in Aceton gelöst. Aus dieser Lösung liessen sich durch fractionirte Crystallisation zwei verschiedene Producte gewinnen, von denen sich das eine als symmetrischer Diphenylharnstoff erwies, Sm. p. 235 °, das andere schwerer lösliche als das erwartete Diureid. Die Löslichkeitsverhältnisse der beiden Körper liegen indessen so nahe zusammen, dass es erst nach wiederholtem Umcrystallisiren gelang, ein Präparat von constantem Schmelzpunkte zu gewinnen.

(Die Bildung des Diphenylharnstoffes, welche unvermeidlich ist, sich aber durch vorsichtigen langsamen

Zusatz des Isocyanates zum freien Amidin und fortwährendes Schütteln sehr herabsetzen lässt, erklärt sich durch folgende Gleichung:

$$2\,CONC_6H_5 + H_2O = C\begin{cases} NHC_6H_5 \\ O \\ NHC_6H_5 \end{cases} + CO_2.)$$

Versuch:

I. 0,0884 gr gaben bei $t = 19^0$, $B = 761$ mm 13,1 ccm $N \doteq 0{,}01508072$ gr.

II. 0,0896 gr gaben bei der Verbrennung 0,22 gr CO_2 = 0,06 C und 0,0544 gr H_2O = 0,0061 H.

Formel: $C_{18}H_{20}N_4O_2 = 324$.

	Theorie:		Versuche: I.	Versuche: II.
C_{18} =	216 =	66,67 %	—	66,96 %
H_{20} =	20 =	6,17 %	—	6,69 %
N_4 =	56 =	17,28 %	17,06 %	—
O_2 =	32 =	9,88 %	—	—
	324	100,00 %.		

Sm. p. 169 °. Das Normalbutenyldiphenyldiureid crystallisirt aus Aceton in zarten, büschelförmig gruppirten weissen Nadeln. Es löst sich in ca. vier Theilen siedendem und ca. fünf Theilen kaltem Aceton, schwerer in Alcohol und Benzol. In Aether ist es fast, in Wasser vollständig unlöslich.

Isobutenyldiphenyldiureid.

Die Isoverbindung wurde ganz analog des vorhin beschriebenen normalen dargestellt, doch war hierbei die Trennung vom Diphenylharnstoff wegen des fast vollständigen Uebereinstimmens der Löslichkeit der beiden Körper bedeutend schwieriger, so dass es nicht gelang, ein vollständig analysenreines Diureid zu isoliren. Der Kohlenstoffgehalt wurde in verschiedenen Analysen um 1—1½ % zu hoch, der Stickstoffgehalt um ca. 0,6 % zu niedrig gefunden.

Das nach wiederholtem Umcrystallisiren schliesslich erhaltene Präparat schmolz zwischen 158 und 161 ° und

war in Aceton sehr leicht löslich, so dass sich die letzten Crystallisationen als der Zusammensetzung des reinen Diureids am nächsten kommend erwiesen.

Auf reines Diureid berechnet	Auf Diphenylharnstoff berechnet	Versuche im Mittel
C = 66,67 %	73,59 %	68,02 %
H = 6,17 %	5,66 %	6,00 %
N = 17,28 %	7,54 %	16,80 %
O = 9,88 %	13,21 %	—

Normalbutyrylphenylharnstoff.

$$C_3H_7C\begin{cases} O \\ NH.CO.NH.C_6H_5. \end{cases}$$

Löst man Normalbutenyldiphenyldiureid in der zehnfachen Menge Essigsäure auf und hält die Lösung einige Minuten lang im Sieden, so tritt plötzlich eine Reaction ein und es scheidet sich ein öliger Körper ab, der aus trüber Mischung beim Erkalten in feinen weissen Nadeln auscrystallisirt.

Da der auf diese Weise gewonnene Körper einen glatten Schmelzpunkt zeigte, 99 °, so wurde er ohne weitere Reinigung analysirt und erwies sich von der Zusammensetzung des erwarteten Butyrylphenylharnstoffes.

Versuche:

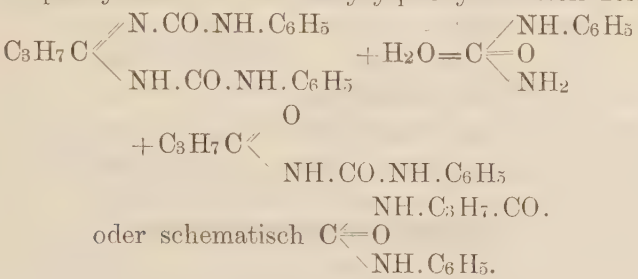
I. 0,1086 gr gaben bei t = 22 °, B = 755 mm 13,3 ccm N = 0,01496516 gr.

II. 0,2024 gr gaben bei der Verbrennung 0,4733 gr CO_2 = 0,1291 gr C und 0,1197 gr H_2O = 0,0133 H.

Formel: $C_{11}H_{14}O_2N_2$ = 206.

Theorie:			Versuche: I.	Versuche: II.
C_{11}	= 132	= 64,08 %	—	63,79 %
H_{14}	= 14	= 6,79 %	—	6,62 %
N_2	= 28	= 15,53 %	15,78 %	—
O_2	= 32	= 13,60 %	—	—
	206	100,00 %.		

Die Entstehung des Butyrylphenylharnstoffes findet ihre einfachste Erklärung, wenn man annimmt, dass ein Molekül Butenyldiphenyldiureid unter Aufnahme von H_2O in Monophenylharnstoff und Butyrylphenylharnstoff zerfällt:



Bisher[1]) ist es indessen, wie auch im vorliegenden Falle nicht gelungen, den Monophenylharnstoff zu isoliren, man muss daher annehmen, dass derselbe bei der Zersetzung des Diureids seinerseits ebenfalls zerfällt.

Isobutyrylphenylharnstoff.

Weil hier ein Diureid vorlag, welches nicht frei von Diphenylharnstoff war, zeigte sich auch der erhaltene Butyrylphenylharnstoff durch jenen verunreinigt. Eine Trennung gelang indessen leicht durch das verschiedenartige Verhalten beider Körper gegen Aether. Derselbe vermag den Butyrylphenylharnstoff reichlich zu lösen, während er nur wenig Diphenylharnstoff aufzunehmen im Stande ist.

Bei der Bereitung ist noch zu bemerken, dass sich die Verbindung aus der Essigsäure nicht wie die normale, vorhin beschriebene, zunächst ölig, sondern direct crystallinisch abscheidet.

Versuche:

I. 0,0890 gr gaben bei $t = 20\ ^0$, $B = 749$ mm 10,8 ccm $N = 0{,}012173$ gr.

II. 0,1286 gr gaben bei der Verbrennung 0,3014 gr CO_2 = 0,0822 C und 0,0764 gr H_2O = 0,0085 H.

Formel: $C_{11}H_{14}O_2N_2 = 206$.

---

[1]) Pinner, Ber. XXII, p. 1608. Derselbe, Ber. XXIII, p. 2924.

	Theorie:	Versuche: I.	II.
C_{11}	= 132 = 64,08 %	—	63,92 %
H_{14}	= 14 = 6,79 %	—	6,61 %
O_2	= 32 = 15,53 %	—	—
N_2	= 28 = 13,60 %	13,78 %	—
	206 100,00 %.		

Feine, seidenartig glänzende, weisse Nadeln in Alcohol, Aether und Aceton leicht löslich. Sm. p. 140 °.

Diazobenzolnormalbutyramidin.

Eine frisch bereitete Diazobenzolchloridlösung wurde bei 0 ° allmählich mit der äquivalenten Menge salzsaurem Normalbutyramidin versetzt. Nach dem Zufügen von Kalilauge fiel ein voluminöser braunrother Niederschlag aus, der unter beginnender Schwärzung Neigung zeigte, sich zu zersetzen. Er wurde daher sofort von der überstehenden Flüssigkeit abgesogen und mit Wasser vollständig ausgewaschen, in dem er sich absolut unlöslich zeigte. Eine weitere Reinigung wurde in der Weise erwirkt, dass der Niederschlag in wenig absolutem Alcohol aufgelöst und durch genügenden Zusatz von Wasser wieder ausgefällt wurde. Schliesslich wurde das Präparat aus Aceton umcrystallisirt. Es stellte nunmehr kleine, durchscheinende, blätterige Crystalle von gelbrother Farbe dar, welche sich bei der Untersuchung als das erwartete Diazobenzolbutyramidin erwiesen.

Versuche:

I. 0,1220 gr gaben bei der Verbrennung 0,2850 gr CO_2 = 0,0777 C und 0,0792 gr H_2O = 0,0088 gr H.

II. 0,1753 gr gaben bei t = 25 °, B = 763 mm 45,7 ccm N = 0,051184 gr.

III. 0,0988 gr gaben bei t = 26 °, B = 760 mm 26,4 ccm N = 0,02929344 gr.

Formel: $C_{10}H_{14}N_4$ = 190.

	Theorie:		Versuche:	
		I.	II.	III.
C_{10} = 120 =	63,16 %	63,68 %	—	—
H_{14} = 14 =	7,37 %	7,21 %	—	—
N_4 = 56 =	29,47 %	—	29,20 %	29,65 %
190	100,00 %.			

Sm. p. 154 ° unter Zersetzung, in Aether, Alcohol und Aceton leicht löslich. Beim Kochen mit Wasser spaltet sich Phenol ab.

Der chemische Prozess bei der Bereitung des Präparates gestaltet sich zu einem einfachen. Durch Zugabe von Kalilauge zu einer Lösung, welche gleichmolekulare Mengen salzsaures Butyramidin und Diazobenzolchlorid enthält, werden die Basen in Freiheit gesetzt und vereinigen sich sofort unter Austreten eines Moleküls Wasser zu dem in Wasser unlöslichen Diazobenzolbutyramidin.

$$C_3H_7C\begin{matrix}NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + C_6H_5.N=N.OH = H_2O +$$

$$C_3H_7C\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown NH\end{matrix} - N=N - C_6H_5.$$

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Butyramidin und Butyrimidoäther.

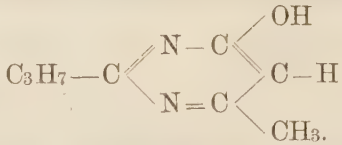
Die Erwartung, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Butyramidin eine Acetylverbindung zu erhalten, bestätigte sich trotz wiederholter Versuche nicht. Es konnte aus dem Reactionsproduct ausser Acetamid und Butyronitril kein anderer Körper isolirt werden. Demnach scheint das Amidin der Propionsäure das letzte in der Fettreihe zu sein, welches Acetylverbindungen liefert, zumal eine versuchte Acetylirung des Capronamidins[1]) ebenfalls zu keinen Resultaten führte.

Auch Butyrimidoamyläther wurde mit Essigsäureanhydrid behandelt, ausser Acetamid, welches in reich-

[1]) Pinner, Ber. XVII, p. 175.

licher Menge entstand, konnte aus dem Reactionsproducte kein Körper isolirt werden.

Normalpropylmethyloxypyrimidin.



In einer concentrirten wässerigen Lösung von salzsaurem Normalbutyramidin wurde die Base durch eine äquivalente Menge 10procentiger Kalilauge in Freiheit gesetzt und ein berechnetes Quantum Acetessigäther zugegeben. Nach ca. 24 Stunden entstand eine reichliche Abscheidung büschelförmig gruppirter, schwach gelblich gefärbter Crystallnadeln, die von der Mutterlauge getrennt, zur Entfernung des noch anhaftenden Acetessigäthers mit wenig alcoholhaltigem Wasser ausgewaschen wurden. Nach dem Umcrystallisiren aus verdünntem Alcohol wurden die Nadeln vollständig weiss erhalten. Sie zeigten bei der Analyse die Zusammensetzung des erwarteten Propylmethyloxypyrimidins.

Versuche:

I. 0,1304 gr gaben bei $t = 22\,^0$, $B = 756$ mm 20,9 ccm $N = 0{,}02354$ gr.

II. 0,1102 gr gaben bei der Verbrennung 0,2544 gr CO_2 $= 0{,}0693$ C und 0,078 gr $H_2O = 0{,}00866$ gr H.

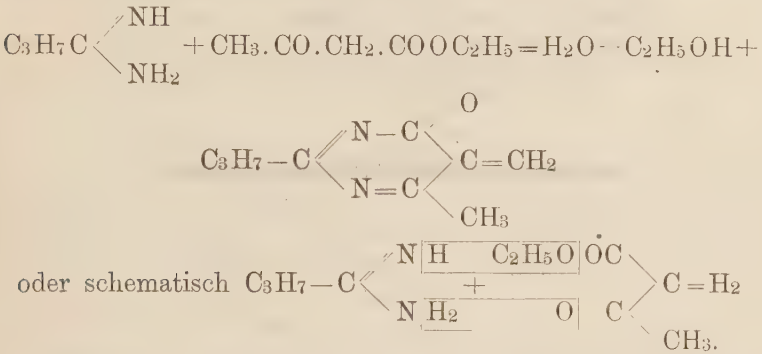
Formel: $C_8H_{12}N_2O = 152$.

	Theorie:	Versuche: I.	Versuche: II.
C_8	$= 96 = 63{,}16\,\%$	—	62,88 %
H_{12}	$= 12 = 7{,}89\,\%$	—	7,86 %
N_2	$= 28 = 18{,}42\,\%$	18,06 %	—
O	$= 16 = 10{,}53\,\%$	—	—
	152 100,00 %.		

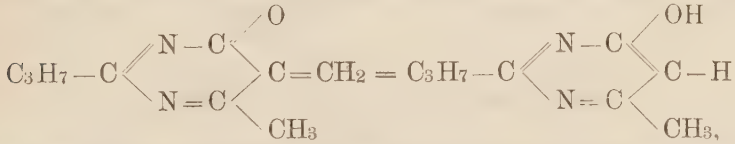
Das Normalpropylmethyloxypyrimidin schmilzt bei 143 °, es ist in Alcohol sehr leicht löslich, desgleichen in Kalilauge und concentrirter Salzsäure. Etwas schwerer löst es sich in Benzol, Chloroform und Wasser. Beim

Einengen seiner wässerigen Lösung verdunstet es in nicht unerheblichen Mengen zugleich mit den Wasserdämpfen.

Der chemische Bildungsprozess lässt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:



Unter Austritt von je einem Molekül Wasser und Alcohol lagert sich je ein Molekül Acetessigäther und Butyramidin zusammen. Aus dem entstandenen Producte bildet sich dann durch intramolekulare Umlagerung ein Körper, der die Hydroxylgruppe enthält, ein Oxypyrimidin,



was aus der phenolartigen Eigenschaft des Productes, seiner Leichtlöslichkeit in Kalilauge hervorgeht.

Isopropylmethyloxypyrimidin.

Die Isoverbindung stimmt bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse mit der normalen überein.

Sm. p. 173, zarte, weisse Nadeln.

Versuche:

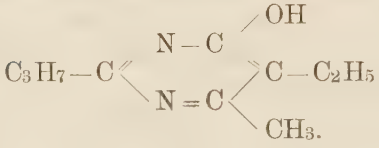
I. 0,1535 gr gaben bei $t = 20\ ^0$, $B = 763$ mm 24,4 ccm $N = 0{,}0280283$ gr.

II. 0,1802 gr gaben bei der Verbrennung 0,4154 gr $CO_2 = 0{,}1132$ C und 0,1289 gr $H_2O = 0{,}0143$ H.

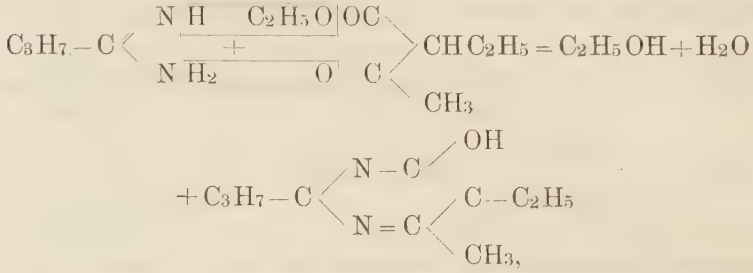
Formel: $C_8H_{12}N_2O = 152$.

	Theorie:		Versuche:	
			I.	II.
C_8	= 96 = 63,16 %		—	62,86 %
H_{12}	= 12 = 7,89 %		—	7,94 %
N_2	= 28 = 18,42 %		18,26 %	—
O	= 16 = 10,53 %		—	—
	152	100,00 %.		

Normalpropylmethyläthyloxypyrimidin.



In derselben Weise wie Acetessigäther wirken substituirte Derivate desselben auf Butyramidin ein,



so konnte aus Normalbutyramidin und Aethylacetessigäther in wässeriger Lösung ein Propylmethyläthyloxypyrimidin erhalten werden. Die Verbindung crystallisirt aus stark verdünntem Alcohol in Form zarter weisser Nadeln aus, die in concentrirt. Alcohol, Aether, Chloroform und Benzol sehr leicht löslich sind. Sm. p. 121 °.

Versuche:

I. 0,1856 gr gaben bei der Verbrennung 0,4572 gr CO_2 = 0,1245 C und 0,144 gr H_2O = 0,0160 H.

II. 0,1484 gr gaben bei t = 20 °, B = 762 mm 20,6 ccm N = 0,0236323 gr.

Formel: $C_{10}H_{16}N_2O$ = 180.

	Theorie:		Versuche: I.	II.
C_{10}	= 120	= 66,66 %	67,08 %	—
H_{16}	= 16	= 8,89 %	8,62 %	—
N_2	= 28	= 15,56 %	—	15,91 %
O	= 16	= 8,89 %	—	—
	180	100,00 %.		

Isopropylmethyloxypyrimidin.

Die Isoverbindung aus Isobutyramidin und Aethylacetessigäther entspricht der vorhin beschriebenen normalen völlig bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse. Sm. p. 153 °; feine weisse Nadeln.

Versuche:

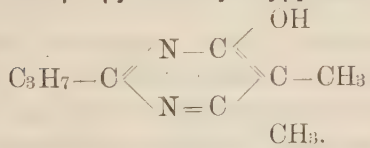
I. 0,1849 gr gaben bei t = 20 °, B = 762 mm 25 ccm N = 0,02868 gr.

II. 0,1012 gr gaben bei der Verbrennung 0,2451 gr CO_2 = 0,06684 C und 0,081 gr H_2O = 0,009 H.

Formel: $C_{10}H_{16}N_2O$ = 180.

	Theorie:		Versuche: I.	II.
C_{10}	= 120	= 66,66 %	—	66,05 %
H_{16}	= 16	= 8,89 %	—	8,90 %
N_2	= 28	= 15,56 %	15,51 %	—
O	= 16	= 8,89 %	—	—
	180	100,00 %.		

Normalpropyldimethyloxypyrimidin.



Auf analoge Weise aus Methylacetessigäther und Normalbutyramidin dargestellt. Feine, weisse Nadeln, in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, am schwersten in Ligroin (ca. 1 : 4). Sm. p. 127 °.

Versuch:

0,1364 gr gaben bei $t = 21^0$, $B = 755$ mm 21 ccm N = 0,023629 gr.

Formel: $C_9H_{14}N_2O = 166$.

Theorie:	Versuch:
N = 16,87 %	17,32 %.

Isopropyldimethyloxypyrimidin.

Etwas weniger leicht löslich wie die normale Verbindung. Sm. p. 145 °.

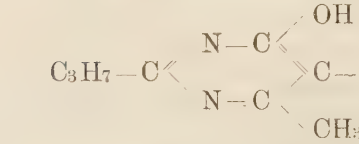
Versuch:

0,1702 gr gaben bei $t = 20^0$, $B = 763$ mm 25 ccm N = 0,0287175 gr.

Formel: $C_9H_{14}N_2O = 166$.

Theorie:	Versuch:
N = 16,87 %	16,88 %.

Normalpropylmethylbenzyloxypyrimidin.



Aus Benzylacetessigäther und Normalbutyramidin dargestellt. Da ersterer in wässeriger Lösung nicht auf das Amidin einwirken wollte, wurde ca. 30 % Alcohol zugefügt. Es schied sich zunächst ein dickes, gelbgefärbtes Oel ab, welches sich beim Schütteln mit der wässerigen Flüssigkeit emulgirte. Nach häufigerem Schütteln schied sich im Verlaufe von einigen Stunden ein fester Crystallkuchen ab. In der Mutterlauge befanden sich noch ölige Tropfen, die mit wenig Alcohol zur Lösung gebracht, auf Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung noch eine zweite Ausbeute an Crystallen ergaben.

Das Rohproduct, welches stark gelblich gefärbt war, wurde aus concentrirtem heissen Alcohol umcrystallisirt

und stellte dann lange, seidenglänzende, haarförmige Nadeln dar, die in Wasser nahezu unlöslich waren, wenig löslich in Chloroform, Benzol, kaltem Alcohol, reichlich in siedendem Alcohol und Pyridin. Sm. p. 167 °.

Versuch:

0,1426 gr gaben bei t = 22 °, B = 755 mm 15,2 ccm N = 0,017103 gr.

Formel: $C_{15}H_{18}N_2O = 242$.

Theorie:	Versuch:
N = 11,57 %	11,98 %.

Isopropylmethylbenzyloxypyrimidin.

Die Isoverbindung ist in den oben angegebenen Lösungsmitteln noch etwas schwieriger löslich wie die normale. Sie wurde aus Pyridin umcrystallisirt. Haarförmige, seidenglänzende, weisse Crystalle. Sm. p. 184 °.

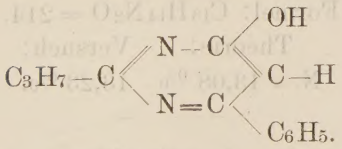
Versuch:

0,1222 gr gaben bei t = 22 °, B = 755 mm 12,9 ccm N = 0,0145151 gr.

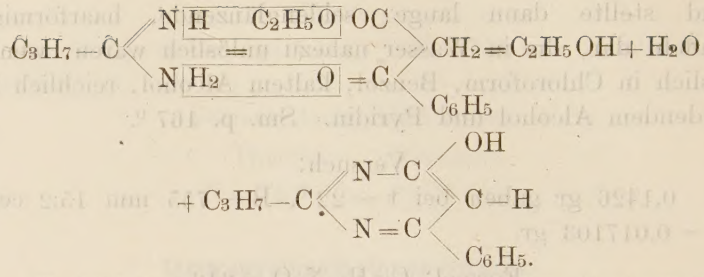
Formel: $C_{15}H_{18}N_2O = 242$.

Theorie:	Versuch:
N = 11,57 %	11,87 %.

Normalpropylphenyloxypyrimidin.



In gleicher Weise wie acetessigsaures Aethyl reagiren auch Ester mit anderen Säureradicalen auf die Amidine. So entstand aus Benzoylessigäther und Normalbutyramidin das Normalpropylphenyloxypyrimidin.



Es bildet sich am besten in 30prozentiger alcoholischer Lösung und scheidet sich schon nach wenigen Stunden crystallinisch aus. In heissem Alcohol ist es leicht löslich, weniger leicht in kaltem, sowie in Benzol, Aether, Pyridin. In Wasser ist es fast unlöslich. Seidenhaarförmige Crystalle. Sm. p. 183 °.

Versuch:

0,1968 gr gaben bei t = 18 °, B = 767 mm 22 ccm N = 0,025729 gr.

Formel: $C_{13}H_{14}N_2O = 214$.

Theorie:	Versuch:
N = 13,08 %	13,06 %.

Isopropylphenyloxypyrimidin.

Die Verbindung stimmt mit der normalen bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse und der Crystallform überein. Sm. p. 227 °. Bei 225 ° tritt Bräunung ein.

Versuch:

0,1730 gr gaben bei t = 22, B = 760 mm 20,2 ccm N = 0,0228846 gr.

Formel: $C_{13}H_{14}N_2O = 214$.

Theorie:	Versuch:
N = 13,08 %	13,23 %.

Mehrere Versuche, Acetylverbindungen der vorhin beschriebenen Oxypyrimidine darzustellen, blieben ohne Erfolg, aus den Reactionsproducten liess sich stets das Pyrimidin wieder in unzersetzter Form isoliren.

Vorstehende Untersuchungen sind im Laufe des Jahres 1890 im chemischen Laboratorium der Königl. thierärztlichen Hochschule zu Berlin ausgeführt worden. Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, dem Leiter desselben, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Adolf Pinner, herzlichsten Dank für seine mir in reichstem Masse dabei zu Theil gewordene Anregung und Hülfe, sowie für das mir stets gezeigte Wohlwollen auszusprechen.